

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2000-517462  
(P2000-517462A)

(43) 公表日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	メモ* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
C 0 8 J 7/06		C 0 8 J 7/06	Z
G 0 2 F 1/15		G 0 2 F 1/15	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
10/40		10/40	B
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-509370  
(86) (22) 出願日 平成9年8月7日 (1997. 8. 7)  
(85) 翻訳文提出日 平成11年2月8日 (1999. 2. 8)  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 7 / 0 4 3 0 5  
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 0 7 1 6 4  
(87) 国際公開日 平成10年2月19日 (1998. 2. 19)  
(31) 優先権主張番号 1 9 6 3 2 2 8 5 . 5  
(32) 優先日 平成8年8月9日 (1996. 8. 9)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,  
D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I T , L  
U , M C , N L , P T , S E ) , J P , U S

(71) 出願人 アヴェンティス・リサーチ・ウント・テク  
ノロジーズ・ゲーエムベーハー・ウント・  
コー・カーゲー  
ドイツ連邦共和国デー65926 フランク  
フルト・アム・マイン  
(72) 発明者 クロイアー, クラウス・ディーター  
ドイツ連邦共和国デー71034 ベップリ  
ンゲン, ダンジンガー・シュトラッセ 3  
(72) 発明者 フックス, アンネッテ  
ドイツ連邦共和国デー71263 ヴァイ  
ル・デア・シュタット, ホフェッカー・シュ  
トラッセ 9  
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱的に広い範囲にわたって安定であり、且つ良好なプロトン伝導率を有するプロトン導体

(57) 【要約】

熱的に広い範囲にわたって安定であり、且つ良好なプロトン伝導率を有するプロトン導体。1乃至99重量%の酸と、99乃至1重量%の非水性両性材料とを含有してなり、且つ-50℃乃至400℃において熱的に安定であり、そして $10^{-5}$  S/cm以上のプロトン伝導率を有するプロトン導体。本発明は、さらに本発明のプロトン導体を含有してなる膜、該膜を製造する方法ならびにエレクトロクロミックセル、二次電池およびエレクトロクロミックディスプレイにおける該膜の使用に関する。

**【特許請求の範囲】**

1. 酸と非水性両性材料とを含有してなり、前記酸は1乃至99重量%の量で存在し、前記両性材料は99乃至1重量%の量で存在し、且つ400℃までの温度範囲において熱的に安定であることを特徴とするプロトン導体。
2.  $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のプロトン伝導率を有することを特徴とする、請求項1に記載のプロトン導体。
3. 低分子量の酸および／または重合性の酸を含有してなることを特徴とする、請求項1または2に記載のプロトン導体。
4. 低分子量の両性材料および／または重合性の両性材料を含有してなることを特徴とする、請求項1～3の少なくともひとつに記載のプロトン導体。
5. 前記酸が前記両性材料に対してブレンステッドプロトン供与体として働く、イオンの解離する共有結合した基を有することを特徴とする、請求項1～4の少なくともひとつに記載のプロトン導体。
6. 前記高分子量の酸が官能基で置換されたポリアリーレン、ハロゲン化されたまたはハロゲン化されていない脂肪族ポリマー、あるいは芳香族モノマー単位と、脂肪族モノマー単位とを含有してなり官能基で置換された共重合体であることを特徴とする、請求項1～5の少なくともひとつに記載のプロトン導体。
7. 前記低分子量の酸が共有結合した官能基を含む芳香族または脂肪族化合物であるか、あるいは無機鉱酸であることを特徴とする、請求項1～5の少なくともひとつに記載のプロトン導体。
8. 前記酸に存在する官能性置換基が $-\text{B}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_1$ もしくは $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{COOM}$ 、または $-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M}$ 基であり、ここでMはH、Na、K、Li、Ag、Cu、Ca、Mg、またはBaであることを特徴とする、請求項6または7のいずれかに記載のプロトン導体。
9. 前記両性材料が芳香族または脂肪族の、ハロゲン化されたまたはハロゲン化されていないポリマーであることを特徴とする、請求項1～8の少なくともひとつに記載のプロトン導体。
10. 前記両性材料が低分子量化合物であることを特徴とする、請求項1～8の

少なくともひとつに記載のプロトン導体。

11. 前記両性材料がイミダゾール基、ピニルイミダゾール基、ピラゾール基、オキサゾール基、カルバゾール基、インドール基、イソインドール基、ジヒドロオキサゾール基、イソオキサゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾリジン基、インダゾール基、4, 5-ジヒドロピラゾール基、1, 2, 3-オキサジアゾール基、フラザン基、1, 2, 3-チアジアゾール基、1, 2, 4-チアジアゾール基、1, 2, 3-トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、1, 2, 4-トリアゾール基、テトラゾール基、ピロール基、ピロリジン基、またはピラゾール基を含むことを特徴とする、請求項9または10に記載のプロトン導体。

12. シート状構造物類、特に膜、フィルムおよび電極を塗膜するための、請求項1～11の少なくともひとつに記載のプロトン導体。

13. 前記酸と前記両性材料とを、溶媒中または、所望ならば溶媒なしで-40℃乃至250℃の温度において互いに接触させることを特徴とする、請求項1に記載のプロトン導体の製造方法。

14. 400℃まで熱的に安定である請求項1～11の少なくともひとつに記載のプロトン導体を含有してなることを特徴とする膜。

15. 前記適当な酸を含有してなる膜を、前記両性材料を含有してなる溶液または分散系で塗膜するか、あるいは該塗膜工程を溶媒なしで、所望ならば、熔融物中で実行することを特徴とする、請求項14に記載の膜の製造方法。

16. 前記適当な両性材料を含有してなる膜を、前記酸を含有してなる溶液または分散系で塗膜するか、あるいは該塗膜工程を溶媒なしで、所望ならば、熔融物中で実行することを特徴とする、請求項14に記載の膜の製造方法。

17. 電気化学的セル、二次電池またはエレクトロクロミックディスプレイにおいての請求項14に記載の膜の使用。

**【発明の詳細な説明】**

熱的に広い範囲にわたって安定であり、且つ良好なプロトン伝導率を有するプロトン導体

本発明は、熱的に広い範囲にわたって安定であり、且つ高いプロトン伝導率を有するプロトン導体に関し、さらに例えば、燃料電池等の電気化学的セル、二次電池およびエレクトロクロミックディスプレイにおけるそれらの使用にも関する。

100℃を超えて熱的に安定であるプロトン導体類が文献に知られている。しかしながら、公知のプロトン導体類は、重大な欠点を有する。

オキソ酸類またはそれらの塩類（例えば、リン酸、硫酸、過塩素酸等、またはそれらの塩類）と、水分を含まない物質からなる両性材料とのプロトン伝導性混合物は、約200℃の温度においてのみ有用なプロトン伝導率を有する。Th. Dippel等、Solid State Ionics, 1993, 61, 41; K. D. Kreuer等、Chem. Mater., 1996, 8, 610-41。高分子電解質膜類（PEMs）と比較してプロトン伝導率の値がより低いため、単位重量当たり仕事率（W/kg）および単位体積当たり仕事率（W/l）は、好ましくないほど小さい。これにより可能な応用、特に移動用途（mobile use）のための燃料電池でのプロトン伝導膜としての使用が制限される。

また、高温プロトン導体としての酸化物類、水酸化物類およびアパタイト類の使用も知られている。（Kreuer等、Chem. Mater.; Vol. 8, No. 3, 1996, p. 615 ff）。しかしながら、これらの材料では500℃を超える温度においてのみ、比較的良好的なプロトン伝導率が達成され得る。中間および低温範囲において、それらは十分なプロトン伝導率を有しない。オキソ酸類およびそれらの塩類を用いる場合、PEM類と比較して、単位重量当たり仕事率および単位体積当たり仕事率は、さらに低い。W. Dornitz, 『Fuel Cells for Mobile Applications, Stat

us, Requirements and Future Application Potential』Proc. Of the 11th World Hydrogen Conference, Dechema, Stuttgart, 1996, p. 1623。従来から公知のプロトン伝導性高分子電解質膜類 (PEMs) は、低温度範囲 (100℃以下) において高いプロトン伝導率を有し、そして燃料電池に用いると、仕事率の迅速な上昇を可能にする。このように、例えば、ペルフルオロ化ポリマーを含有してなるDow膜は室温で0.1~0.2 S/cmの伝導率を有する (G. A. Eisman, Journ. of Power Sources, Vol. 29, 1990, 389-398)。プロトン伝導性膜の性能は、膜の両性電解質の含量および酸の含量にかなり依存している。公知のPEM類は、両性電解質として水を用いる。これにより操作温度の上限が約100℃に制限される。この上限を越すと、膜の脱水が起こり、膜の性能 (プロトン伝導率、従って電気の出力および機械的強度も) の低下に帰着する。S. Gottesfeld等、Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, J. Electrochem. Soc., 1994, 141, L46-L50。

従来技術において知られている、プロトン導体類の幾つか (オキソ酸類、例えばリン酸、ならびに水酸化物類、酸化物類、およびアパタイト類も)、高温で使うことができるが、それらの単位重量当たり仕事率および単位体積当たり仕事率はともに小さすぎる。低温において、これらの系は満足なプロトン伝導率を有しない。高分子電解質膜類は、100℃未満の温度範囲で良好なプロトン伝導率を有するが、一般的に100℃超える温度ではあまり安定でない。

そこで本発明は、広い温度範囲にわたって良好なプロトン伝導率を有し、高い化学的および電気化学的安定性と、場合により機械的強度を有し、且つ酸および塩基による攻撃に対して化学的に耐性であるプロトン導体を提供することを目的とする。さらに、それらは高い単位体積当たり仕事率および高い単位重量当たり仕事率を有するはずである。

本発明は、1~99重量%、好ましくは10乃至90重量%、特に20乃至8

0重量%の酸と、99～1重量%、好ましくは90乃至10重量%、特に80乃至20重量%の非水性両性材料とを含有してなり、且つ400℃までの、特に-50乃至300℃の温度範囲において熱的に安定であることを特徴とするプロトン導体を提供することによって、前記目的を達成する。本発明のプロトン導体は、この温度範囲で $10^{-5}$  S/cm以上、特に $10^{-3}$  S/cm以上のプロトン伝導率を有する。

本発明のプロトン導体に存在する前記酸さらに前記両性材料は、低分子量または高分子量でありうる。同様に、低分子量の酸と重合性の酸との混合物、または低分子量の両性材料と重合性の両性材料との混合物を使用することも可能である。

好ましい実施の形態においては、前記プロトン伝導性混合物が、所望ならば、高分子量ポリマー（支持体となる）中に存在してよい、低分子量の両性材料と、高分子量の酸または低分子量の酸とを含有してなるか、あるいは低分子量の両性材料または高分子量の両性材料と、低分子量の酸とを含有してなる。

本発明の目的のために、高分子量の酸とは、特に $1000\text{ g/mol}$ より大きい、好ましくは $2000\text{ g/mol}$ より大きい分子量を有する酸である。本発明に従って用いられる前記の重合性、高分子量の酸は、前記両性材料に対してブレンステッドプロトン供与体として働く、イオンの解離しうる共有結合した基を有する。特に、官能基で置換されたポリアリーレン類、ハロゲン化脂肪族ポリマー類、または芳香族モノマー単位と、脂肪族モノマー単位とを含有してなり官能基で置換された共重合体類を使用することが好ましい。好ましい官能性置換基は、例えば $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_1$ もしくは $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、または $-\text{COOM}$ であり、ここでMは、H、Na、K、Li、 $\text{NH}_4$ 、Ag、Cu、Ca、Mg、またはBaである。

好ましい高分子量の酸の実例は、芳香族および脂肪族ポリマー類、特に、好ましくは過フルオロ化のように過ハロゲン化された脂肪族ポリマー類、さらにポリエーテルケトン類、ポリエーテルスルホン類、ポリイミド類、ポリフェニレンスルフィド類、ポリフェニレンオキシド類ならびにこれらのポリマー類からの単位を含有してなり、且つスルホン酸基( $-\text{SO}_3\text{M}$ )、リン酸基( $-\text{PO}_3\text{M}_1$ もし

くは $-PO_3M_2$ )、またはカルボン酸基( $-COOM$ )によって置換された共重合体類である。

好ましい実施の形態においては、前記酸がポリマーとして、または前記両性材料に結合して存在する。かくして、酸の漏れそして例えば、腐食性のある酸による環境の汚染が避けられる。

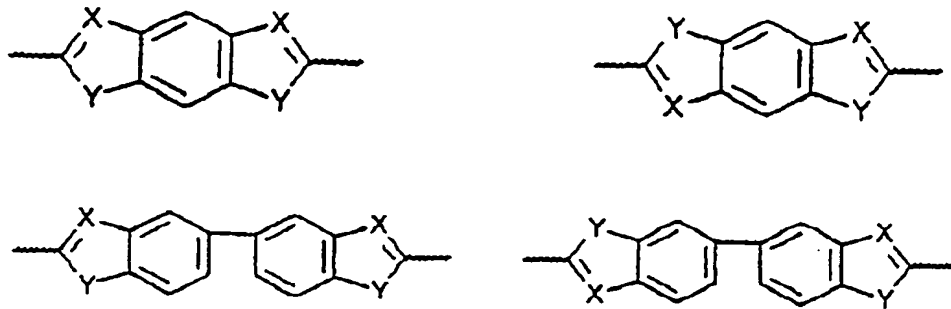
本発明のプロトン導体に存在する、 $1000\text{ g/mol}$ 以下、好ましくは $500\text{ g/mol}$ 以下の分子量を有する前記低分子量の酸は、前記重合性の酸類のように前記両性材料に対してブレンステッドプロトン供与体として働く、イオンの解離しうる共有結合した基を有する。有機芳香族化合物類さらに、例えば $-SO_3M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-COOM$ 、 $-B(OM)_2$ 、または $-CF_2SO_3M$ ( $M$ は上記の定義のとおりである)のような共有結合された官能基を有するハロゲン化脂肪族またはハロゲン化芳香族化合物類をここで使用することが好ましい。特に、例えば、 $p$ -トルエンスルホン酸、メチルスルホン酸、またはトリフルオロメチルスルホン酸等の有機脂肪族および芳香族スルホン酸類さらには、芳香族および脂肪族カルボン酸類を使用することが好ましい。

また好ましいものは、例えば硫酸、リン酸および過塩素酸等の無機鉱酸類である。

高分子量の両性材料または低分子量の両性材料のいずれか一方、または高分子量の両性材料と低分子量の両性材料との混合物を使用することが可能である。

本発明の目的のために、高分子量の両性材料とは、特に $1000\text{ g/mol}$ より大きい、好ましくは $2000\text{ g/mol}$ より大きい分子量を有するものである。両性材料として、側鎖に両性基を有する脂肪族の、ハロゲン化されたまたはハロゲン化されていないポリマー類および主鎖に両性構造を有する芳香族ポリマー類を使用することが好ましい。特に、これらはヘテロ芳香族または複素環式の、特に窒素を含有する構造単位を主鎖または側鎖に有するポリマー類、または共重合体類である。

このような構造単位は、例えば次のとおりである。



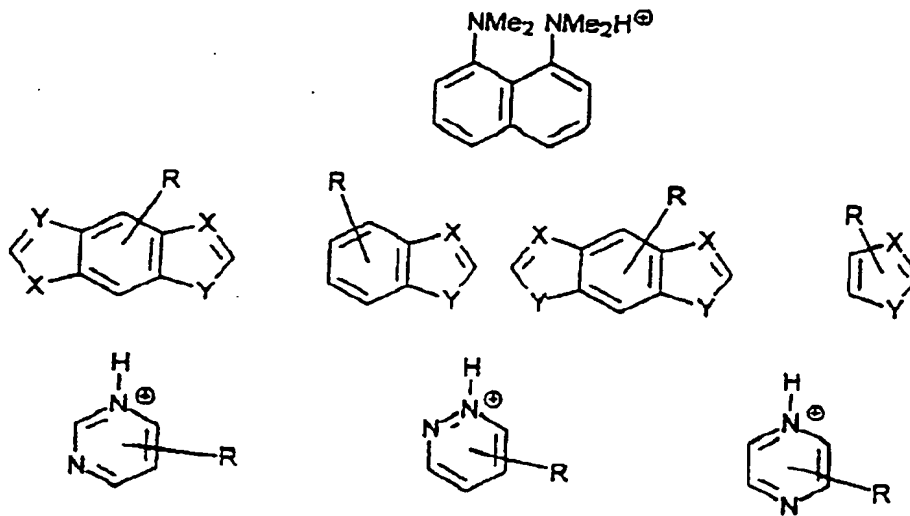
(式中Xは、O、S、NHであり、Yは、N、NR'<sup>+</sup>であり、そしてRはCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>である。)

好ましい両性基は、例えば、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、ピラゾール基、オキサゾール基、カルバゾール基、インドール基、イソインドール基、ジヒドロオキサゾール基、イソオキサゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾリジン基、インダゾール基、4,5-ジヒドロピラゾール基、1,2,3-オキサジアゾール基、フラゼン基、1,2,3-チアジアゾール基、1,2,4-チアジアゾール基、1,2,3-トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、1,2,4-トリアゾール基、テトラゾール基、ピロール基、ピロリジン基、またはピラゾール基である。特に、前記両性材料は、ビニルイミダゾール基、イミダゾール基、またはピラゾール基を含む。好適に使用される高分子量の両性材料の実例は、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、またはポリアクリルアミドである。

本発明の目的のために、低分子量の両性材料とは、特に1000g/mol以下、好ましくは500g/mol以下の分子量を有するような両性材料である。

本発明に従って使用される、低分子量の両性材料は、例えば次のとおりである。





(式中Xは、O、S、NHであり、Yは、N、NR'<sup>+</sup>であり、Rは、H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、F、Cl、Br、I、CO<sub>2</sub>R'、SO<sub>3</sub>R'、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R'であり、R'は、H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>であり、Meは、CH<sub>3</sub>である。)

両性基としてイミダゾール基、ピラゾール基、またはフェニルイミダゾール基を含む低分子量化合物が特に好ましい。

本発明のプロトン導体は、1乃至99重量%、好ましくは10乃至90重量%、特に20乃至80重量%の対応する酸と、99～1重量%、好ましくは90～10重量%、特に80～20重量%の対応する両性材料とを、-40℃乃至250℃、好ましくは20℃乃至100℃の範囲の温度で、溶媒中または溶媒なしで混合することによって得られる。

使用することのできる溶媒は、一般的に、前記酸および前記両性材料がその中に溶けるか、または分散されうるような溶媒である。挙げられる実例は、N-メ

チルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエンおよび水である。必要ならば、前記溶媒は、後で例えば蒸発によって除去することができる。

本発明のプロトン導体は、例えば適当な溶媒との溶液として、あるいは分散系

、ペースト、またはエアロゾル等として、膜、フィルム、電極のような物品を塗膜するために、流動性組成物の形態で使用する事ができる。

さらに、前記酸、好ましくは重合性の酸を含有してなるシート状の構造物、例えば膜またはフィルムを前記両性材料、特に低分子量の両性材料を含有してなる溶液または分散系で塗膜することが可能であり、あるいはその塗膜工程を溶媒なしで、所望ならば溶融物中において実行することが可能である。逆の手順も同様に可能であり、これは前記両性材料、好ましくは重合性の両性材料を含有してなるシート状の構造物を前記酸と溶液または分散系中、あるいは溶融物状態において接触させ、前者を塗膜することによる。

記述されたようにして得られた前記プロトン伝導性膜またはフィルムは、広い温度範囲にわたって、好ましくは+400℃までの温度、特に50乃至250℃で高いプロトン伝導率を有する。それらの伝導率は、特に $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、好ましくは $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の範囲にある。公知の高分子電解質膜類と異なり、上記プロトン導体を含有してなる膜は、記載された温度範囲において高い化学的および電気化学的安定性を有する。さらに、燃料電池スタックに使用されると、本発明のプロトン導体は、特に $150 \text{ W/kg}$ より大きい、好ましくは $190 \text{ W/kg}$ より大きい単位重量当たりの高仕事率および特に $300 \text{ W/kg}$ より大きい、好ましくは $350 \text{ W/kg}$ より大きい単位体積当たりの高仕事率から注目に値する。

本発明のプロトン導体、さらに本発明のプロトン導体を含有してなる膜またはフィルムは、それらの熱的安定性のため高温および低温の両方での使用に適し、そしてそれらの良好な化学的および物理的安定性、ならびに高いプロトン伝導率のため、電気化学的セル、特に燃料電池または電解装置、さらには二次電池またはエレクトロクロミックディスプレイにおいて使用されるのに特に適している。

#### (実施例)

イミダゾールまたはベンズイミダゾール/ピラゾールで処理したスルホン化ポリエーテルケトン膜 (Hostatec®、Hoechst AG)

スルホン化Hostatec (PEEK、スルホン化度72.5%)の厚さ4

0  $\mu$ m膜が固体状ピラゾール、イミダゾール、またはベンズイミダゾールと密に接触される。膜および複素環式化合物は、それからピラゾールについては、80～90℃の温度に、そしてイミダゾールまたはベンズイミダゾールについては100～110℃の温度にされる。複素環式化合物の膜内への均一な分散を達成するために、混合物がこの温度に1～2時間保たれる。膜に組み込まれる複素環式化合物の量は、膜に塗布される複素環式化合物の量によって直接的に、制御することができる。この方法によって、200重量%までの複素環式化合物の含量を有する膜を調製することが可能である。

温度および両性材料の含量に対するプロトン伝導率の典型的な依存関係を図1および図2に示す。数値は、インピーダンス分析機を用いての測定から得られた。金が電極材料として使用された。

得られた伝導率値は、次のとおりである。

200℃において、nが5であるイミダゾールについては0.015 S/cm  
 00℃において、nが6.7であるイミダゾールについては0.010 S/cm  
 190℃において、nが7であるイミダゾールについては0.016 S/cm  
 30℃において、nが9であるイミダゾールについては0.010 S/cm  
 20℃において、nが9.3であるピラゾールについては0.020 S/cm  
 0℃において、nが5であるベンズイミダゾールについては0.013 S/cm  
 nはポリマー上での複素環式化合物のスルホン酸基に対するモル比である。

(混合物の伝導率)

(実施例2)

スルファニリル酸がイミダゾールと10/90のモル比でよく混ぜられる。混合物は、150℃において0.054 S/cmの伝導率を示す。

(実施例3)

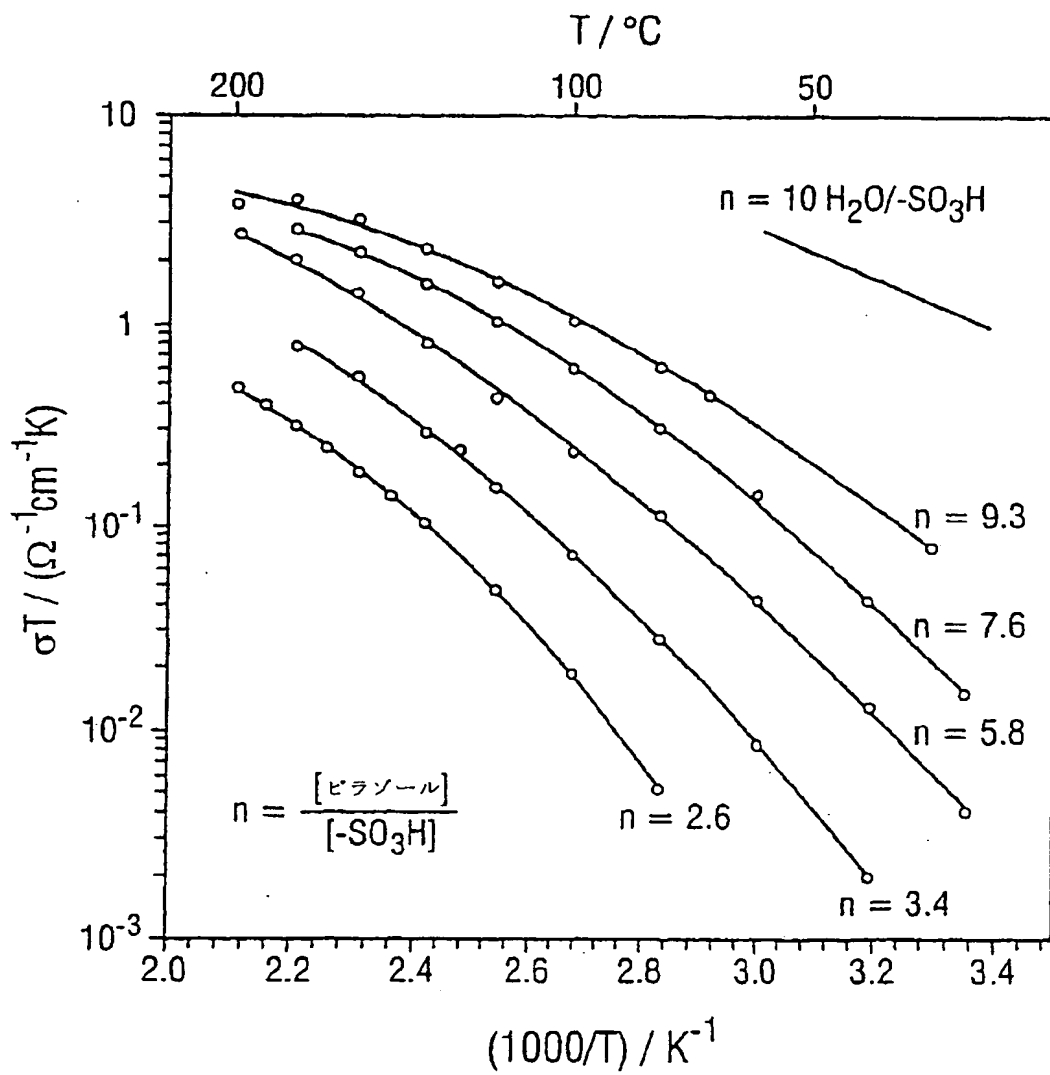
ナフタル酸がベンズイミダゾールと10/90のモル比でよく混ぜられる。混合物は、250℃において0.054 S/cmの伝導率を示す。

(実施例4)

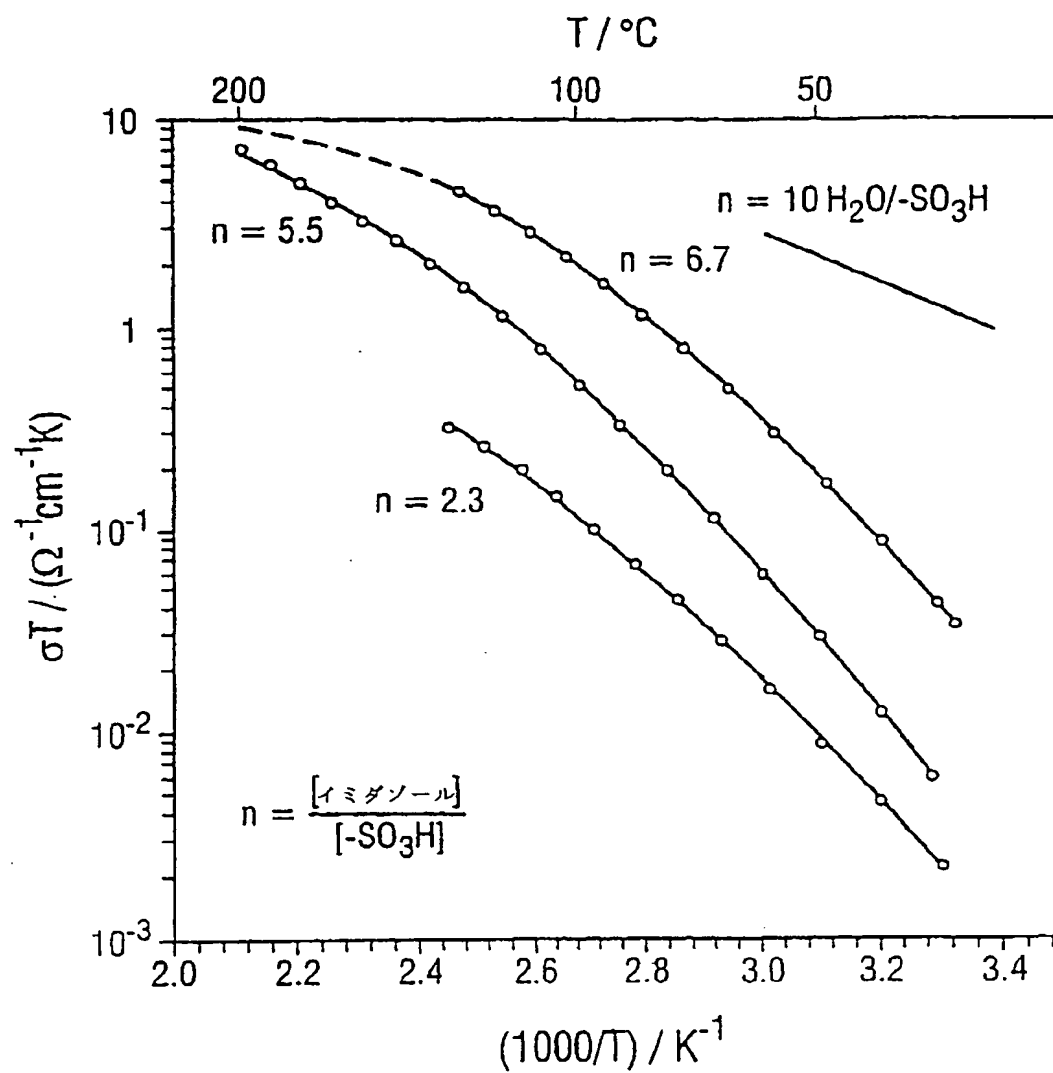
酸化アンチモン(V) (320 m<sup>2</sup>/gの表面積を有する) がベンズイミダゾ

ールと2/3のモル比でよく混ぜられる。170℃において0.005 S/cmの伝導率を得られる。

【図1】

**Fig. 1**

【図2】

**Fig. 2**

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年8月13日（1998. 8. 13）

【補正内容】

請求の範囲

1. 酸と非水性両性材料とを含有してなり、前記プロトン導体は低分子量の酸および／または重合性の酸を含有してなり、前記両性材料は1000g/mol以下の分子量を有する低分子量の両性材料であり、前記酸は1乃至99重量%の量で存在し、そして前記両性材料は99乃至1重量%の量で存在し、且つ400℃までの温度範囲において熱的に安定であり、該温度範囲で $10^{-5}$ S/cm以上のプロトン伝導率を有することを特徴とするプロトン導体。
2. さらに低分子量の両性材料および／または重合性の両性材料を含有してなることを特徴とする、請求項1に記載のプロトン導体。
3. 前記酸が前記両性材料に対してブレンステッドプロトン供与体として働く、イオンの解離しうる共有結合した基を有することを特徴とする、請求項1または2に記載のプロトン導体。
4. 前記高分子量の酸が官能基で置換されたポリアリーレン、ハロゲン化されたまたはハロゲン化されていない脂肪族ポリマー、あるいは芳香族モノマー単位と、脂肪族モノマー単位とを含有してなり官能基で置換された共重合体であることを特徴とする、請求項1～3の少なくともひとつに記載のプロトン導体。
5. 前記低分子量の酸が共有結合した官能基を含む芳香族または脂肪族化合物であるか、あるいは無機鉱酸であることを特徴とする、請求項1～4の少なくともひとつに記載のプロトン導体。
6. 前記酸に存在する官能性置換基が $-B(OM)_2$ 、 $-SO_3M_1-PO_3M_1$ もしくは $-PO_3M_2$ 、 $-COOM$ 、または $-CF_2-SO_3M$ 基であり、ここでMはH、Na、K、Li、Ag、Cu、Ca、Mg、またはBaであることを特徴とする、請求項4または5のいずれかに記載のプロトン導体。
7. 前記両性材料が芳香族または脂肪族の、ハロゲン化されたまたはハロゲン化されていないポリマーであることを特徴とする、請求項1または2に記載のプロトン導体。

8. 前記両性材料がイミダゾール基、ビニルイミダゾール基、ピラゾール基、オキサゾール基、カルバゾール基、インドール基、イソインドール基、ジヒドロオキサゾール基、イソオキサゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、イソチアゾール基、ベンズイミ

ダゾール基、イミダゾリジン基、インダゾール基、4, 5-ジヒドロピラゾール基、1, 2, 3-オキサジアゾール基、フラザン基、1, 2, 3-チアジアゾール基、1, 2, 4-チアジアゾール基、1, 2, 3-トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、1, 2, 4-トリアゾール基、テトラゾール基、ピロール基、ピロリジン基、またはピラゾール基を含むことを特徴とする、請求項7に記載のプロトン導体。

9. シート状構造物類、特に膜、フィルムおよび電極を塗膜するための、請求項1～8の少なくともひとつに記載のプロトン導体。

10. 前記酸と前記両性材料とを、溶媒中または、所望ならば溶媒なしで-40℃乃至250℃の温度において互いに接触させることを特徴とする、請求項1に記載のプロトン導体の製造方法。

11. 400℃まで熱的に安定であり、且つ該温度範囲において $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のプロトン伝導率を有する請求項1～10の少なくともひとつに記載のプロトン導体を含有してなることを特徴とする膜。

12. 前記適当な酸を含有してなる膜を、前記両性材料を含有してなる溶液または分散系で塗膜するか、あるいは該塗膜工程を溶媒なしで、所望ならば、溶融物中で実行することを特徴とする、請求項11に記載の膜の製造方法。

13. 前記適当な両性材料を含有してなる膜を、前記酸を含有してなる溶液または分散系で塗膜するか、あるいは該塗膜工程を溶媒なしで、所望ならば、溶融物中で実行することを特徴とする、請求項11に記載の膜の製造方法。

14. 電気化学的セル、二次電池またはエレクトロクロミックディスプレイにおいての請求項11に記載の膜の使用。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. <b>PCT/EP 97/04305</b>	
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 H01B1/12 H01M8/10 H01M8/02	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01B H01M	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	WO 96 13872 A (CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY) 9 May 1996 see the whole document --- -/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 13 November 1997	Date of mailing of the international search report - 2. 12. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3015	Authorized officer Drouot, H-C



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/EP 97/04305

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 5478642, WAINRIGHT J S ET AL: "Direct methanol fuel cells using acid doped polybenzimidazole as a polymer electrolyte" XP002046696 see abstract &amp; IECEC 96. PROCEEDINGS OF THE 31ST INTER-SOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE (CAT. NO.96CH35978), IECEC 96. PROCEEDINGS OF THE 31ST INTER-SOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE, WASHINGTON, DC, USA, 11-16 AUG. 1996, ISBN 0-7803-3547-3, 1996, NEW YORK, NY, USA, IEEE, USA, pages 1107-1111 vol.2, ---</p>	1-9, 11-17
P,X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9727 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 97-292211 XP002046699 &amp; JP 09 087 510 A (NIPPON GOSHI GOMU KK) , 31 March 1997 see abstract ---</p>	1-9, 11-17
A	<p>DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 5271460, SAMMS S R ET AL: "Thermal stability of proton conducting acid doped polybenzimidazole in simulated fuel cell environments" XP002046697 see abstract &amp; JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, APRIL 1996, ELECTROCHEM. SOC, USA, vol. 143, no. 4, ISSN 0013-4651, pages 1225-1232, ---</p>	1-9, 11-17
	-/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 97/04305

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE INSPEC  INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS,  STEVENAGE, GB  Inspec No. 5704382,  WANG J -T ET AL: "A H/sub 2//O/sub 2/ fuel  cell using acid doped polybenzimidazole as  polymer electrolyte"  XP002046698  see abstract  &amp;  PROCEEDINGS FO THE FIRST INTERNATIONAL  SYMPOSIUM ON PROTON CONDUCTING MEMBRANE  FUEL CELLS 1, PROCEEDING OF THE FIRST  INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PROTON  CONDUCTING MEMBRANE FUEL CELLS 1, CHICAGO,  IL, USA, 8 OCT. 1995, 1995, PENNINGTON,  NJ, USA, ELECTROCHEM. SOC, USA,  pages 202-213,</p>	<p>1-9,  11-17</p>
A,P	<p>US 5 599 639 A (M.J.SANSONE &amp; AL) 4  February 1997  see the whole document</p>	<p>1-9,  11-17</p>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.

PCT/EP 97/04305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9613872 A	09-05-96	US 5525436 A	11-06-96
		AU 4017595 A	23-05-96
		EP 0787369 A	06-08-97
US 5599639 A	04-02-97	JP 9073908 A	18-03-97

---

フロントページの続き

- (72)発明者 マイヤー, ヨアヒム  
ドイツ連邦共和国デー75446 ヴィール  
ンスハイム, イム・カゼンロッホ 102
- (72)発明者 フランク, ゲオルク  
ドイツ連邦共和国デー72074 テュービ  
ンゲン, シュトイダッハ 164
- (72)発明者 ソッツカーグース, トーマス  
ドイツ連邦共和国デー65719 ホーフハ  
イム, ソフィーラインハイマーシュト  
ラーセ 12
- (72)発明者 クラウス, ヨアヒム  
ドイツ連邦共和国デー65929 フランク  
フルト, ヨハネスアレー 41